

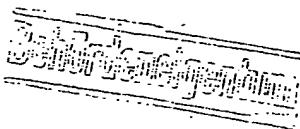
⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3735555 A1

⑯ Aktenzeichen: P 37 35 555.4
⑯ Anmeldetag: 21. 10. 87
⑯ Offenlegungstag: 15. 9. 88



⑯ Int. Cl. 4:
C 07 D 317/72

C 07 D 405/06
C 07 D 413/06
C 07 D 417/06
C 07 D 327/04
C 07 D 411/06
C 07 D 407/12
A 01 N 43/28
// C07D 413/06,
265:30,317:72,
405/06,317:72,227:00

DE 3735555 A1

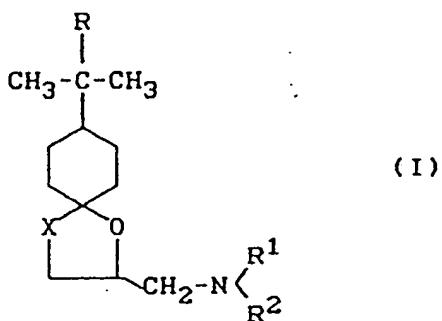
⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯
07.03.87 DE 37 07 364.8

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Krämer, Wolfgang, Dr., 5093 Burscheid, DE;
Weißmüller, Joachim, Dr., 4019 Monheim, DE; Berg,
Dieter, Dr., 5600 Wuppertal, DE; Dutzmann, Stefan,
Dipl.-agr.-Ing. Dr., 4000 Düsseldorf, DE

⑯ Aminomethylheterocyclen

Aminomethylheterocyclen der allgemeinen Formel (I),

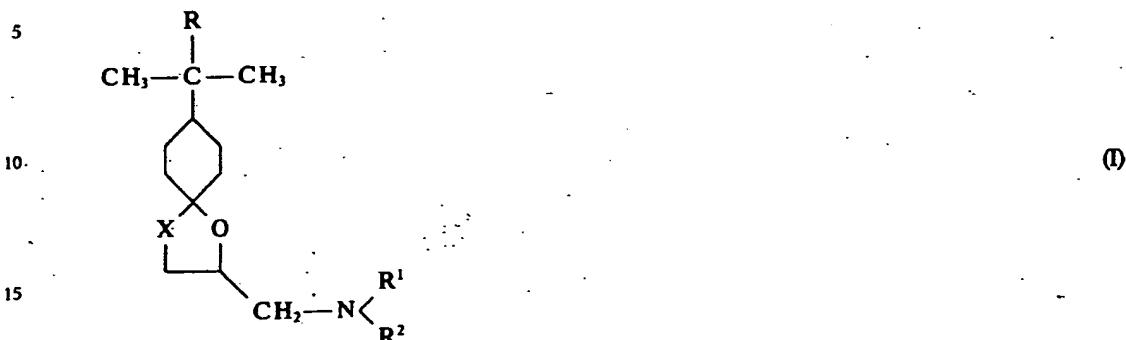


in welcher
R, R¹, R² und X die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben,
deren Säureadditionssalze, geometrische und optische Isomere und Isomerengemische und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.
Die neuen Aminomethylheterocyclen der Formel (I) können nach Analogieverfahren hergestellt werden, so z. B. indem man geeignete Heterocyclen mit geeigneten Aminen umsetzt und gegebenenfalls so erhältliche erfindungsgemäße Verbindungen weiter umsetzt mit geeigneten Alkylierungsmitteln und gegebenenfalls anschließend eine Säure addiert oder eine physikalische Trennmethode anschließt.

DE 3735555 A1

Patentansprüche

1. Aminomethylheterocyclen der allgemeinen Formel (I),



in welcher

20 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 R für Wasserstoff, Alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cyclohexyl oder Phenyl steht und
 R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Dialkoxy-
 alkyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkoxyalkyl, Alkoxy carbonylalkyl, Dioxolanylalkyl, Dioxanylalkyl, Oxolanylal-
 kyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aralkenyl oder Aryl
 stehen oder
 25 R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls
 substituierten gesättigten Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten kann,
 deren Säureadditionssalze, deren geometrische und optische Isomere und Isomerengemische.

30 2. Aminomethylheterocyclen gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel (I)

35 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 R für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils
 gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
 und/oder Halogen substituiertes Phenyl oder Cyclohexyl steht und
 R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff; für jeweils geradkettiges oder verzweigtes
 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 8 Kohlen-
 stoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl oder Dialkoxyalkyl mit jeweils 1 bis
 40 6 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkoxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen,
 für Alkoxy carbonylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Alkoxy- bzw. Alkylteil, für jeweils geradkettiges
 oder verzweigtes Dioxolanylalkyl, Dioxanylalkyl oder Oxolanylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
 im Alkylteil oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden
 45 substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und
 gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als
 Substituenten jeweils infrage kommen:
 Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit
 jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
 50 außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden im Arylteil substituiertes
 Arylalkyl, Arylalkenyl oder Aryl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls bis
 zu 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkyl- bzw. Alkenylteil stehen, wobei als
 Arylsubstituenten jeweils infrage kommen:
 Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl,
 55 Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxy carbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffat-
 men in den einzelnen Alkylteilen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen
 oder
 R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls
 einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituierten, gesättigten 5- bis 7gliedrigen Heterocyclus
 stehen, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel
 enthalten kann, wobei als Substituenten infrage kommen: jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl
 oder Hydroxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

deren Säureadditionssalze, deren geometrische und optische Isomere und Isomerengemische.

3. Aminomethylheterocyclen gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel (I)

65 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 R für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Neopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht und
 R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder

t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder i-Hexyl, n- oder i-Heptyl, n- oder i-Octyl, Allyl, n- oder i-Butenyl, n- oder i-Pentenyl, Propargyl, n- oder i-Butinyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Propoxyethyl, Butoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl, Propoxypropyl, Butoxypropyl, Hydroxyethoxyethyl, Dimethoxyethyl, Dimethoxypropyl, Diethoxyethyl, Methoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylethyl, Methoxycarbonylpropyl, Ethoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylpropyl, Propoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylethyl, Propoxycarbonylpropyl, Dioxolanyl methyl, Dioxolanylethyl, Dioxanymethyl, Dioxanylethyl, Oxolanylmethyl, Oxolanylethyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis fünfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- und/oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclopropylpropyl, Cyclopentyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Methoximinomethyl oder

R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituierten Heterocyclus der Formel



5

10

15

20

stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Methyl, Ethyl oder Hydroxymethyl, deren Säureadditions-salze, deren geometrische und optische Isomere und deren Isomerengemische.

4. Aminomethylheterocyclen gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel (I)

25

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

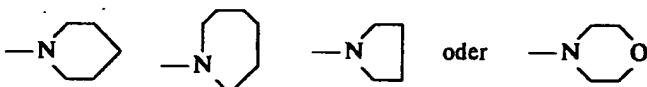
R für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und

R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder i-Hexyl, Allyl, n- oder i-Butenyl, n- oder i-Pentenyl, Propargyl, n- oder i-Butinyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, Hydroxyethoxyethyl, Dimethoxyethyl, Diethoxyethyl, Methoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylethyl, Methoxycarbonylpropyl, Ethoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylpropyl, Propoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylethyl, Propoxycarbonylpropyl, Dioxolanyl methyl, Dioxolanylethyl, Dioxanymethyl, Dioxanylethyl, Oxolanylmethyl, Oxolanylethyl, Cyclopropylmethyl, Dichlor-cyclopropylmethyl, Dimethylcyclopropylmethyl, Dichlordinethylcyclopropylmethyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclohexylmethyl steht oder

30

35

R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituierten Heterocyclus der Formel

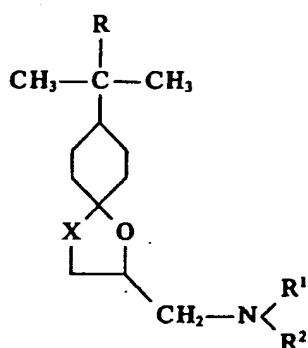


40

stehen,

wobei als Substituenten infrage kommen: Methyl, Ethyl, Hydroxymethyl, deren Säureadditionssalze, deren geometrische und optische Isomere und deren Isomerengemische.

5. Verfahren zur Herstellung von Aminomethylheterocyclen der allgemeinen Formel (I),



50

(I)

55

60

in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R für Wasserstoff, Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cyclohexyl oder Phenyl steht und

R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Dialkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkoxyalkyl, Alkoxy carbonylalkyl, Dioxolanylalkyl, Dioxanylalkyl, Oxolanylal-

65

5 kyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aralkenyl oder Aryl stehen oder
 R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten gesättigten Heterocyclozus stehen, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten kann,
 sowie deren Säureadditionssalze, deren geometrische und optische Isomere und Isomerengemische, dadurch gekennzeichnet, daß man

10 (a) substituierte Heterocyclen der Formel (II),



25 in welcher

30 R und X die oben angegebene Bedeutung haben und
 E¹ für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

35 mit Aminen der Formel (III),



50 in welcher

55 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

60 und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt, oder

(b) die nach Verfahren (a) erhältlichen Aminomethylheterocyclen der Formel (Ia),



75 in welcher

80 R, R¹ und X die oben angegebene Bedeutung haben, mit Alkylierungsmitteln der Formel (IV),



95 in welcher

100 R²⁻¹ für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Dialkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, Dioxolanylalkyl, Dioxanylalkyl, Oxolanylalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aralkenyl steht und
 E² für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt und gegebenenfalls anschließend eine Säure addiert oder eine physikalische Trennmethode anschließt.

6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Aminomethylheterocyclus der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 und 5. 5
 7. Verwendung von Aminomethylheterocyclus der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 und 5 zur Bekämpfung von Schädlingen. 10
 8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Aminomethylheterocyclus der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 und 5 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt. 10
 9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Aminomethylheterocyclus der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 und 5 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

Beschreibung

15

Die Erfindung betrifft neue Aminomethylheterocyclus, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Aminomethyldioxolane, wie beispielsweise das 3-Isobutyl-2-methyl-3-(1-piperidinylmethyl)-dioxolan oder das 2-Methyl-2-nonyl-4-di-n-butylaminomethyldioxolan, fungizide Eigenchaften besitzen (vgl. EP 97 822).

Die Wirksamkeit dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht in allen Anwendungsbereichen völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue Aminomethylheterocyclus der allgemeinen Formel (I),



in welcher

40
 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 R für Wasserstoff, Alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cyclohexyl oder Phenyl steht und
 R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Dialkoxyalkyl,
 Hydroxyalkyl, Hydroxyalkoxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Dioxolanylalkyl, Dioxanylalkyl, Oxolanylalkyl oder für
 jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aralkenyl oder Aryl stehen oder
 R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten gesättigten Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten kann,

45
 sowie deren pflanzenverträgliche Säureadditionssalze gefunden.

50
 Die Verbindungen der Formel (I) können als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische werden erfundungsgemäß beansprucht.

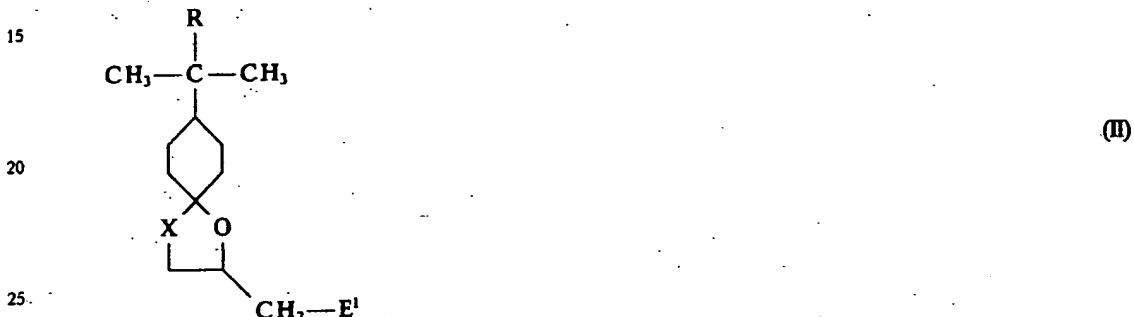
Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Aminomethylheterocyclus der allgemeinen Formel (I),



in welcher

5 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 R für Wasserstoff, Alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cyclohexyl oder Phenyl steht und
 R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Dialkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkoxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Dioxolanylalkyl, Dioxanylalkyl, Oxolanylalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aralkenyl oder Aryl stehen oder
 R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten gesättigten Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten kann,
 10 sowie deren pflanzenverträgliche Säureadditionssalze erhält, wenn man

(a) substituierte Heterocyclen der Formel (II),



in welcher

30 R und X die oben angegebene Bedeutung haben und
 E¹ für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,
 mit Aminen der Formel (III),



in welcher

40 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
 demittels umsetzt, oder wenn man
 45 (b) die nach Verfahren (a) erhältlichen Aminomethylheterocyclen der Formel (Ia),



in welcher

60 R, R¹ und X die oben angegebene Bedeutung haben, mit Alkylierungsmitteln der Formel (IV),
 65 R²⁻¹-E²
 in welcher
 R²⁻¹ für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Dialkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkoxyalkyl, Alkoxy-

carbonylalkyl, Dioxolanylalkyl, Dioxanylalkyl, Oxolanylalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aralkenyl steht und E² für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt und gegebenenfalls anschließend eine Säure addiert oder eine physikalische Trennmethode anschließt. 5

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Aminomethylheterocyclen der allgemeinen Formel (I) eine Wirkung gegen Schädlinge, insgesondere gegen pilzliche Schädlinge besitzen. 10

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Aminomethylheterocyclen der allgemeinen Formel (I) eine bessere fungizide Wirksamkeit als die aus dem Stand der Technik bekannten Aminomethyldioxolane, wie beispielsweise das 2-Isobutyl-2-methyl-4-(1-piperidinylmethyl)-1,3-dioxolan oder das 2-Methyl-2-nonyl-4-din-butyl-aminomethyl-1,3-dioxolan, welches chemisch und wirkungsmäßig naheliegende Verbindungen sind.

Die erfindungsgemäßen Aminomethylheterocyclen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen 15

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogen substituiertes Phenyl oder Cyclohexyl steht und 20

R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff; für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl oder Dialkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkoxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für Alkoxy carbonylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Alkoxy- bzw. Alkylteil, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Dioxolanylalkyl, Dioxanylalkyl oder Oxolanylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden im Arylteil substituiertes Arylalkyl, Arylalkenyl oder Aryl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls bis zu 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkyl- bzw. Alkenylteil stehen, wobei als Arylsubstituenten jeweils in Frage kommen: 25

Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxy carbonyl oder Alkoxyiminoalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder 30

R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituierten, gesättigten 5- bis 7-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, wobei als Substituenten in Frage kommen: jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 35

jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen 45

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Neopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht und 50

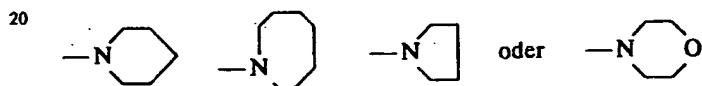
R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder i-Hexyl, n- oder i-Heptyl, n- oder i-Octyl, Allyl, n- oder i-Butenyl, n- oder i-Pentenyl, Propargyl, n- oder i-Butinyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Propoxyethyl, Butoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl, Propoxypropyl, Butoxypropyl, Hydroxyethoxyethyl, Dimethoxyethyl, Dimethoxypropyl, Diethoxyethyl, Methoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylethyl, Methoxycarbonylpropyl, Ethoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylpropyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylethyl, Propoxycarbonylpropyl, Dioxolanyl methyl, Dioxolanylethyl, Dioxanyl methyl, Dioxanyl ethyl, Oxolanyl methyl, Oxolanylethyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis fünfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- und/oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclopropylpropyl, Cyclopentyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexyl oder Cyclohexylmethyl oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl steht, wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methyli thio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Methoximinoethyl oder 55

R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituierten Heterocyclus der Formel 60



5 stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Methyl, Ethyl oder Hydroxymethyl.
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
R für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und
10 R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder i-Hexyl, Allyl, n- oder i-Butenyl, n- oder i-Pentenyl, Propargyl, n- oder i-Butinyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, Hydroxyethoxyethyl, Dimethoxyethyl, Diethoxyethyl, Methoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylethyl, Methoxycarbonylpropyl, Ethoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylpropyl, Propoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylethyl, Propoxycarbonylpropyl, Dioxolanylmethyl, Dioxolanylethyl, Dioxolanylmethyl, Oxolanylmethyl, Oxolanylethyl, Cyclopropylmethyl, Dichlorcyclopropylmethyl, Dimethylcyclopropylmethyl, Dichlor-dimethylcyclopropylmethyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclohexylmethyl steht oder
15 R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituierten Heterocyclus der Formel



20 25 stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Methyl, Ethyl, Hydroxymethyl.
Halogen bedeutet auch in den Zusammensetzungen Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, wenn nicht anders definiert.

Bevorzugte erfundungsgemäße Verbindungen sind auch Additionsprodukte aus Säuren und denjenigen Aminomethylheterocyclen der Formel (I), in denen die Substituenten X, R, R¹ und R² die Bedeutungen haben, die bereits für diese Substituenten genannt wurden.

30 Zu den Säuren die addiert werden können, gehören vorzugsweise Halogenwasserstoffsäuren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, insbesondere Chlorwasserstoff, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, mono-, bi- und trifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure, und Sulfonsäuren, wie p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure und ferner Saccharin.

35 Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Aminomethylheterocyclen der allgemeinen Formel (I) genannt:

40

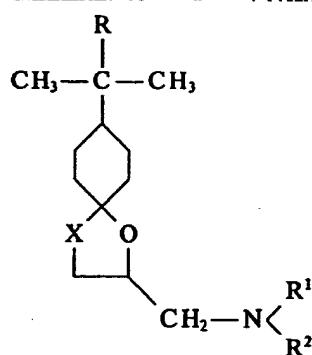
45

50

55

60

65



(I)

R	X	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$
CH ₃	S	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{N}^{\text{OCH}_3}_{\text{OCH}_3}$
CH ₃	S	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{O}$
CH ₃	S	$-\text{N}^{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{O}$
CH ₃	S	$-\text{N}^{\text{C}_3\text{H}_7\text{n}}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{OCH}_3$
CH ₃	S	$-\text{N}^{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{CH}^{\text{C}_2\text{H}_5}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
CH ₃	S	$-\text{N}^{\text{C}_3\text{H}_7\text{n}}-\text{CH}_2-\text{CH}^{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
CH ₃	S	$-\text{N}^{\text{C}_3\text{H}_7\text{n}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
CH ₃	S	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$
CH ₃	S	$-\text{N}^{\text{CH}_3}-\text{C}_6\text{H}_5$
CH ₃	S	$-\text{N}^{\text{C}_3\text{H}_7\text{n}}-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_5$

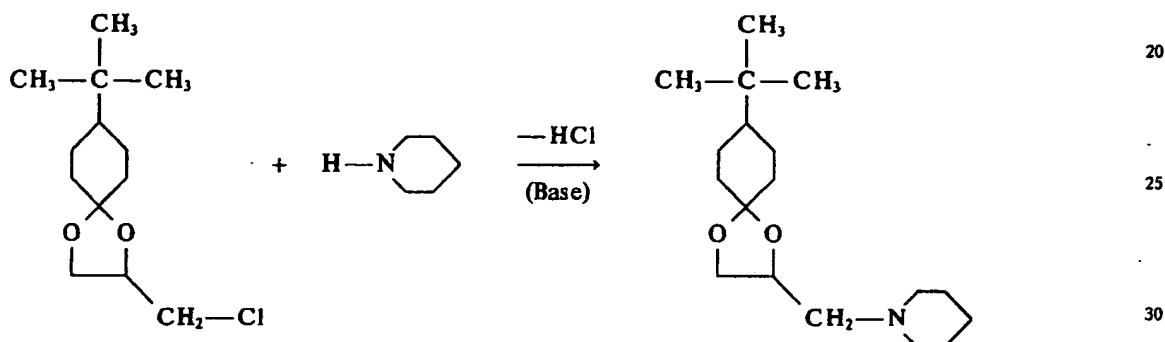
R	X	$-\text{N}^{\text{R}^1}\text{---}\text{R}^2$
CH ₃	S	
CH ₃	S	
CH ₃	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S	
C ₂ H ₅	S</td	

R	X	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$
C ₂ H ₅	S	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$
C ₂ H ₅	S	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$
CH ₃	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
CH ₃	O	$-\text{N}^{\text{CH}_3}_{\text{C}_2\text{H}_5}$
CH ₃	O	$-\text{N}^{\text{CH}_3}_{\text{C}_3\text{H}_7-\text{n}}$
CH ₃	O	$-\text{N}^{\text{CH}_3}_{\text{C}_4\text{H}_9-\text{n}}$
CH ₃	O	$-\text{N}^{\text{C}_2\text{H}_5}_{\text{C}_4\text{H}_9-\text{n}}$
CH ₃	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
CH ₃	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
CH ₃	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
CH ₃	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

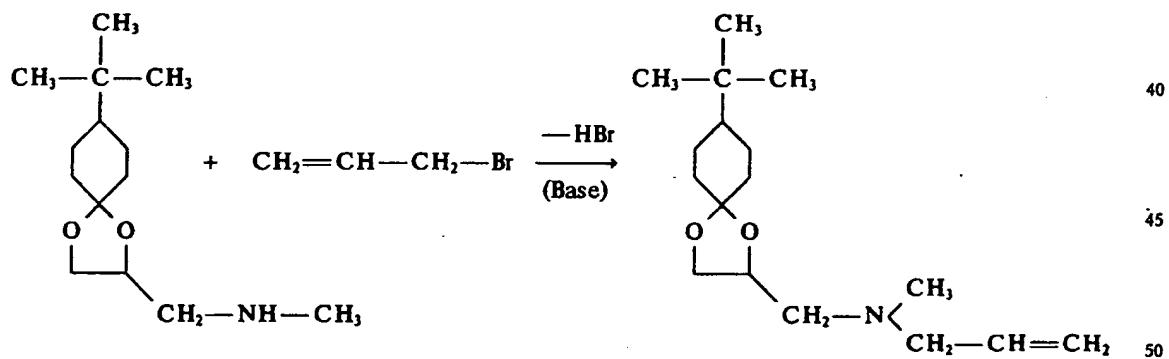
R	X	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$
CH ₃	O	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
CH ₃	O	$-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$
CH ₃	O	$-\text{HN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
CH ₃	O	$-\text{HN}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$
CH ₃	O	$-\text{HN}-\text{C}_5\text{H}_9-\text{CH}_3$
CH ₃	O	$-\text{HN}-\text{C}_5\text{H}_9$
CH ₃	O	$-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$
C_6H_5	O	$-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{O}$
C_6H_5	O	$-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$
C_6H_5	O	$-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_8$
C_6H_5	O	$-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$
C_6H_5	O	$-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$	O	$-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_8$
C ₂ H ₅	O	$-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_8$

R	X	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	
C_2H_5	O		5
	O		10

Verwendet man beispielsweise 8-t-Butyl-2-chlormethyl-1,4-dioxaspiro[4,5]decan und Piperidin als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:



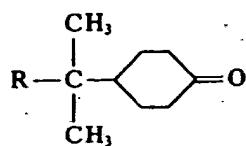
Verwendet man beispielsweise 8-t-Butyl-2-methylaminomethyl-1,4-dioxaspiro[4,5]decan und Allylbromid als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten substituierten Heterocyclen sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen R und X vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Substituenten genannt wurden.

E¹ steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere für Iod, Chlor oder Brom oder für gegebenenfalls durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, substituiertes Alkylsulfonyloxy oder für gegebenenfalls u. a. durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Arylsulfonyloxy, wie beispielsweise Methansulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy.

Die substituierten Heterocyclen der Formel (II) sind bekannt (vgl. z. B. J. org. Chem. 38, 834–835 [1973]) oder lassen sich in Analogie zu bekannten Verfahren herstellen (vgl. z. B. Tetrahedron Lett. 23, 47–50, [1982]; Liebigs Ann. Chem. 1984, 1298–1301; Z. Naturforsch. B, Anorg. Chem., Org. Chem. 40/13, 393–397 [1985] oder J. org. Chem. 51, 1894–1897 [1986] sowie die Herstellungsbeispiele), beispielsweise wenn man allgemein bekannte cyclische Ketone der Formel (V),

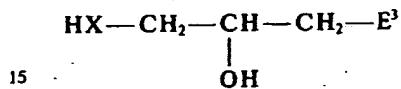


(V)

in welcher

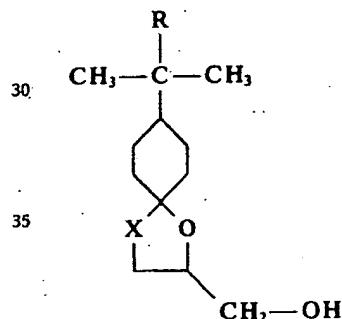
R die oben angegebene Bedeutung hat,

10 mit allgemein bekannten Alkoholen der Formel (VI),



(VI)

in welcher

20 X die oben angegebene Bedeutung hat und
E³ für Halogen oder Hydroxy steht,gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Toluol, und gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren Katalysators, wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C cyclisiert und gegebenenfalls in den Fällen, wo E³ in Formel (VI) für eine Hydroxygruppe steht, in einer 2. Stufe die so erhältlichen Hydroxymethylheterocyclen der Formel (VII),

(VII)

40 in welcher

X und R die oben angegebene Bedeutung haben,

45 mit gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylsulfonylhalogeniden der Formel (VIII),



(VIII)

in welcher

55 Hal für Halogen, insbesondere für Chlor steht und
Z für gegebenenfalls durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod substituiertes Alkyl oder für gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Aryl, wie insbesondere Methyl, Trifluormethyl oder 4-Methylphenyl steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Diethylester, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie beispielsweise Pyridin oder Triethylamin, bei Temperaturen zwischen -20°C und +100°C umsetzt.

Die dabei erhältlichen geometrischen Isomeren lassen sich entweder als Gemische im erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter umsetzen oder mit üblichen Trennmethoden (Chromatographie, Kristallisation) auf trennen.

60 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoff benötigten Amine sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Substituenten genannt wurden.

65 Die Amine der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Aminomethylheterocyclen sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel (Ia) stehen X, R und R¹ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Substituenten genannt wurden.

Die Aminomethylheterocyclen der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe

des erfindungsgemäßen Verfahrens (a).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkylierungsmittel sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) steht R^{2-1} vorzugsweise für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl oder Dialkoxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkoxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für Alkoxy carbonylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Alkoxy- bzw. Alkylteil, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Dioxolanylalkyl, Dioxanylalkyl oder Oxolanylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden im Arylteil substituiertes Arylalkyl oder Arylalkenyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und bis zu 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkyl- bzw. Alkenylteil, wobei als Arylsubstituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxy carbonyl oder Alkoxy imino alkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

R^{2-1} steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder i-Hexyl, n- oder i-Heptyl, n- oder i-Octyl, Allyl, n- oder i-Butenyl, n- oder i-Pentenyl, Propargyl, n- oder i-Butinyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Propoxyethyl, Butoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl, Propoxypropyl, Butoxypropyl, Hydroxyethoxyethyl, Dimethoxyethyl, Dimethoxypropyl, Diethoxyethyl, Methoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylethyl, Methoxycarbonylpropyl, Ethoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylpropyl, Propoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylethyl, Propoxycarbonylpropyl, Dioxolanyl methyl, Dioxolanyl ethyl, Dioxolanyl methyl, Dioxolanyl ethyl, Oxolanyl methyl, Oxolanylethyl, für gegebenenfalls jeweils ein- bis fünfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- und/oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclopropylpropyl, Cyclopentyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexyl oder Cyclohexylmethyl oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl oder Phenylethyl, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Menthoximino methyl.

R^{2-1} steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder i-Hexyl, Allyl, n- oder i-Butenyl, n- oder i-Pentenyl, Propargyl, n- oder i-Butinyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Methoxycarbonylpropyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, Hydroxyethoxyethyl, Dimethoxyethyl, Diethoxyethyl, Methoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylethyl, Methoxycarbonylpropyl, Ethoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylpropyl, Propoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylethyl, Propoxycarbonylpropyl, Dioxolanyl methyl, Dioxolanyl ethyl, Dioxolanyl methyl, Dioxolanyl ethyl, Oxolanyl methyl, Oxolanylethyl, Dichlorcyclopropylmethyl, Dimethylcyclopropylmethyl, Dichloridimethylcyclopropylmethyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclohexylmethyl,

E^2 steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod substituiertes Alkylsulfonyloxy, Alkoxy sulfonyloxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch z. B. Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Arylsulfonyloxy, wie beispielsweise Methansulfonyloxy, Methoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy.

Die Alkylierungsmittel der Formel (IV) sind ebenfalls allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie oder erhältlich in Analogie zu allgemein bekannten Verfahren.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) kommen inerte organische Lösungsmittel oder wässrige Systeme infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglycoldimethyl oder -diethylether; Ketone, wie Aceton oder Butanon; Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester, wie Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) können gegebenenfalls auch in einem Zweiphasensystem, wie beispielsweise Wasser/Toluol oder Wasser/Dichlormethan, gegebenenfalls in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, durchgeführt werden. Als Beispiele für solche Katalysatoren seien genannt: Tetrabutylammoniumiodid, Tetrabutylammoniumbromid, Tributyl-methylphosphoniumbromid, Trimethyl-C₁₃/C₁₅-alkylammoniumchlorid, Dibenzylidimethyl-ammoniummethylsulfat, Dimethyl-C₁₂/C₁₄-alkyl-benzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumhydroxid, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Triethylbenzylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid. Es ist auch möglich die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchzuführen.

Als Säurebindemittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydroxide, -alkoholate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumme-

thylat, Natriumethylat, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Es ist auch möglich, die als Reaktionsteilnehmer verwendeten Amine der Formel (III) bzw. (Ia) in entsprechendem Überschuß gleichzeitig als Säurebindemittel einzusetzen.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfundungsgemäßen Verfahren (a) und (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen +20°C und +200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 80°C und +180°C.

Die erfundungsgemäßen Verfahren (a) und (b) werden im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich unter erhöhtem Druck im Bereich zwischen 1 und 10 atm zu arbeiten. Die Arbeitsweise unter erhöhtem Druck empfiehlt sich insbesondere, wenn ein oder mehrere Reaktionsteilnehmer bei Normaldruck und der erforderlichen Reaktionstemperatur gasförmig vorliegen.

Zur Durchsetzung des erfundungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol an substituiertem Heterocyclus der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol an Amin der Formel (III) und gegebenenfalls 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol an Säurebindemittel, und gegebenenfalls 0,1 bis 1,0 Mol an Phasentransferkatalysator ein.

Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol an Aminoethylheterocyclus der Formel (Ia) im allgemeinen 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Alkylierungsmittel der Formel (IV) und 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Säurebindemittel, und gegebenenfalls 0,1 bis 1,0 Mol an Phasentransferkatalysator ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (I) erfolgt in beiden Fällen nach üblichen Methoden.

Zur Herstellung von Säureadditionssalzen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: Halogenwasserstoffsäuren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, insbesondere Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono-, bi- und tri-funktioelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure, und Sulfonsäuren, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfinsäure und außerdem Saccharin.

Die Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, wie z. B. durch Lösen einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z. B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke Wirkung gegen Schädlinge auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Schadorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe sind für den Gebrauch u. a. als Pflanzenschutzmittel insbesondere als Fungizide geeignet.

Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubensis;
Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;

45 Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

50 Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

55 Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

60 Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

65 Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise Pseudocercospora herpotrichoides.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und

des Bodens.

Dabei lassen sich die erfundungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen den Erreger der Blattfleckenkrankheit der Gerste (*Pyrenophora teres*) oder gegen den Erreger der Blattfleckenkrankheit des Weizens (*Cochliobolus sativus*) sowie gegen Mehltau und Rostarten oder zur Bekämpfung von Krankheiten im Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen den Erreger des Apfelschorfes (*Venturia inaequalis*) einsetzen. Darüberhinaus zeigen die erfundungsgemäßen Wirkstoffe eine gute in-vitro-Wirksamkeit.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u. ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermittel und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talcum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkyarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide sowie in Mischungen mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001%.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02% am Wirkungsort erforderlich.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

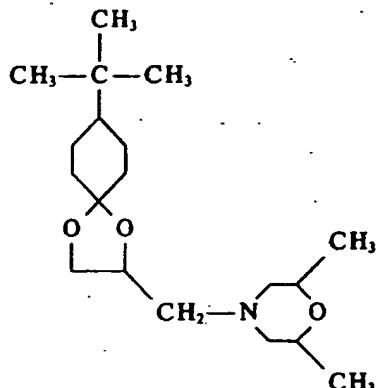
55

60

65

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



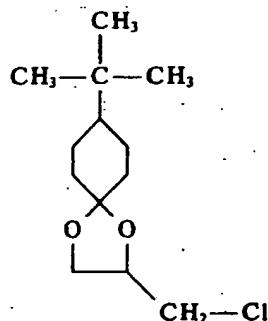
(Verfahren a)

12,3 g (0,05 Mol) 8-t-Butyl-chlormethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan (cis-trans-Gemisch) und 23 g (0,2 Mol) cis-2,6-Dimethylmorpholin werden zusammen 15 Stunden bei 130°C gerichtet. Zur Aufarbeitung gibt man 100 ml Essigester zur erkalteten Reaktionsmischung, wäscht fünfmal mit jeweils 50 ml Wasser, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

25 Man erhält 15,8 g (97% der Theorie) an 8-t-Butyl-2-(2,6-dimethylmorpholin-4-yl-methyl)-1,4-dioxaspiro[4.5]decan als Öl vom Brechungsindex n_D^{20} : 1,4756, welches laut gaschromatographischer Analyse überwiegend als cis/cis- und cis/trans-Diastereomerengemisch vorliegt.

Herstellung der Ausgangsverbindung

Beispiel II-1

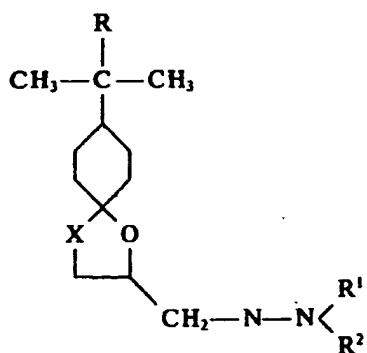


50 100 g (0,648 Mol) 4-t-Butylcyclohexanon, 143,2 g (1,296 Mol) 3-Chlor-1,2-propandiol und 12,3 g (0,0648 Mol) p-Toluolsulfinsäure werden in 1 l Toluol 15 Stunden über einem Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird fünfmal mit jeweils 300 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

55 Man erhält 159,5 g (99% der Theorie) an 8-t-Butyl-2-chlormethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan vom Brechungsindex n_D^{20} : 1,4774, welches laut gaschromatographischer Analyse und Protonenkernresonanzspektrum als cis/trans-(55 : 45)-Gemisch vorliegt.

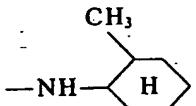
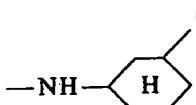
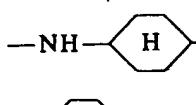
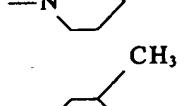
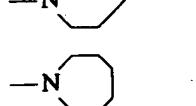
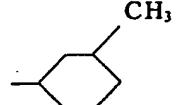
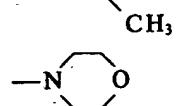
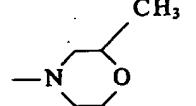
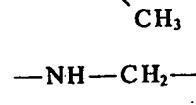
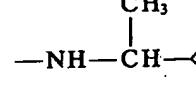
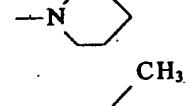
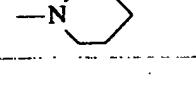
60 In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Aminomethylheterocyclen der allgemeinen Formel (I):

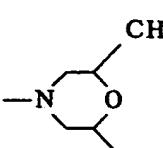
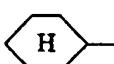
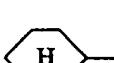
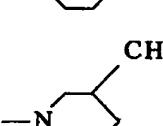
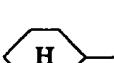
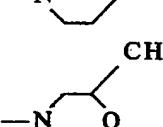
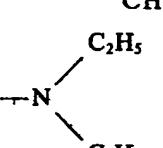
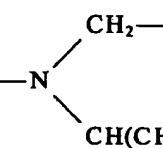
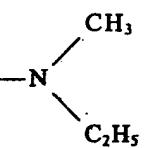
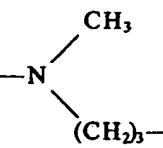
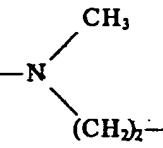
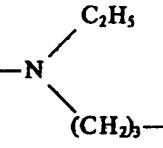
65

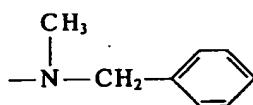
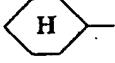
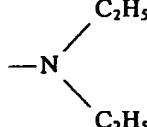
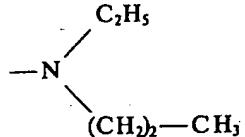
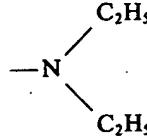
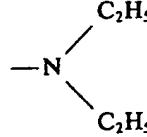
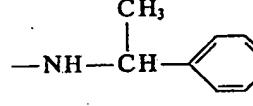
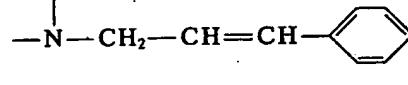
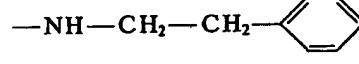
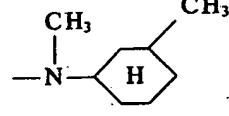
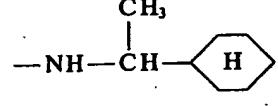
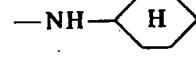


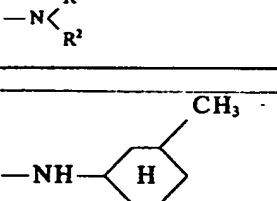
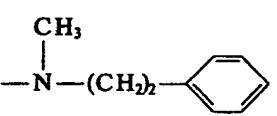
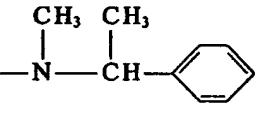
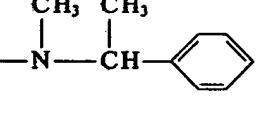
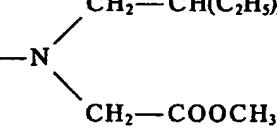
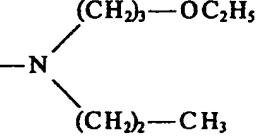
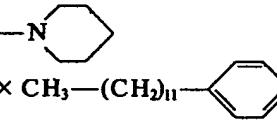
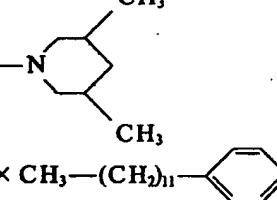
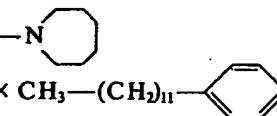
(I)

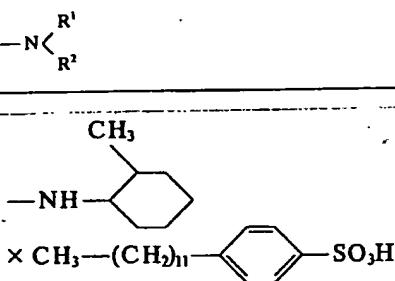
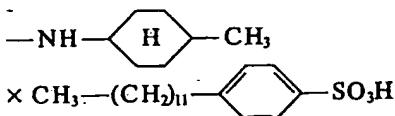
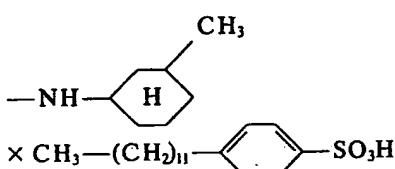
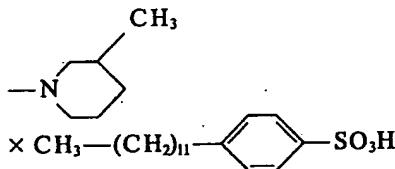
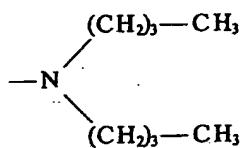
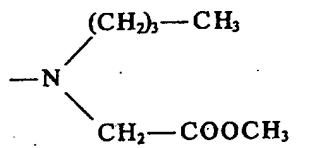
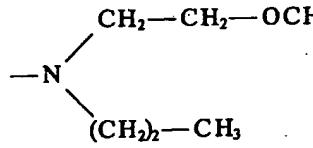
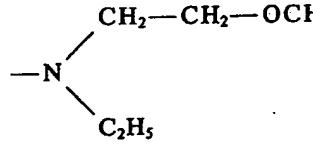
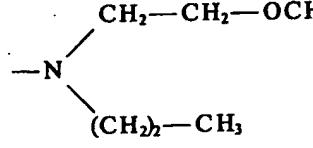
Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1} \text{N}^{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
2	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4830$
3	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4833$
4	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4801$
5	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4767$
6	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4867$
7	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4856$
8	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4861$
9	S	CH ₃	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$n_D^{20}: 1,4916$
10	S	CH ₃	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$n_D^{20}: 1,5298$
11	S	CH ₃		$n_D^{20}: 1,5012$
12	S	CH ₃		Fp. 43°C
13	S	CH ₃		Fp. 48°C

Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
14	S	CH ₃	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{OC}_2\text{H}_5$	$n_D^{20}: 1,4959$
15	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4872$
16	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4872$
17	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4808$
18	O	C ₂ H ₅		$n_D^{20}: 1,4851$
19	O	C ₂ H ₅		$n_D^{20}: 1,4814$
20	O	C ₂ H ₅		$n_D^{20}: 1,4886$
21	O	C ₂ H ₅		$n_D^{20}: 1,4793$
22	O	C ₂ H ₅		$n_D^{20}: 1,4847$
23	O	C ₂ H ₅		$n_D^{20}: 1,4785$
24	O	CH ₃	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$n_D^{20}: 1,5088$
25	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,5088$
26	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4858$
27	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4874$

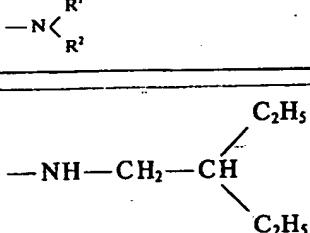
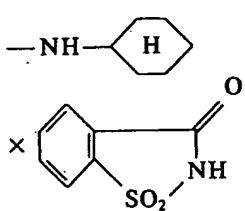
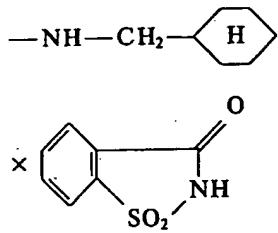
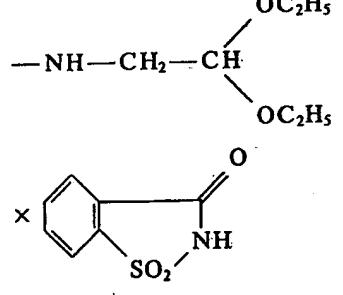
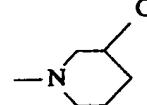
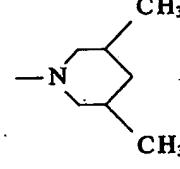
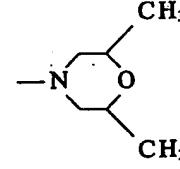
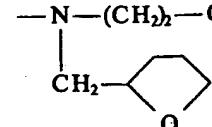
Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
28	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4829
29	O			Fp. 37-48°C
30	O			n_D^{20} : 1,4993
31	O			n_D^{20} : 1,4958
32	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4660
33	O	CH ₃	—NH—(CH ₂) ₃ —OC ₂ H ₅	n_D^{20} : 1,4700
34	O	CH ₃	—NH—CH ₂ —CH(C ₂ H ₅) ₂	n_D^{20} : 1,4672
35	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4757
36	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4662
37	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4653
38	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4663
39	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4649

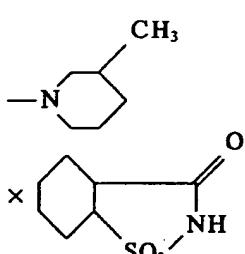
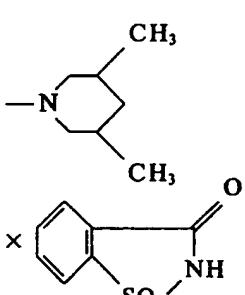
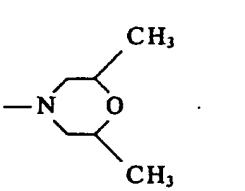
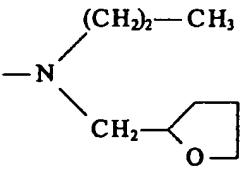
Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
40	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,5079
41	O			n_D^{20} : 1,4893
42	O	CH ₃	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$	n_D^{20} : 1,4692
43	O	CH ₃	$-\text{NH}-\text{CH}_3$	Kp. 116–120°C/0,9 mm
44	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4662
45	O	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-$		n_D^{20} : 1,4733
46	O	C ₂ H ₅		n_D^{20} : 1,4651
47	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,5050
48	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,5254
49	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,5123
50	O	CH ₃		
51	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4836
52	O	C ₂ H ₅		n_D^{20} : 1,4871

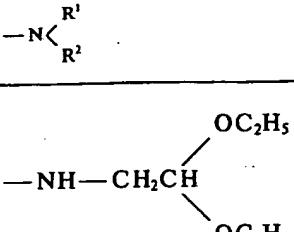
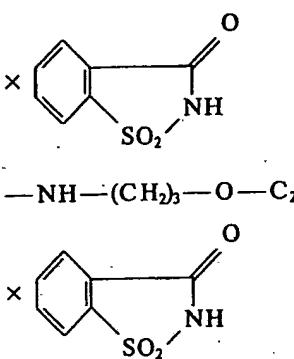
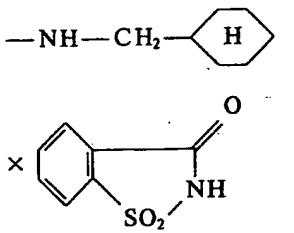
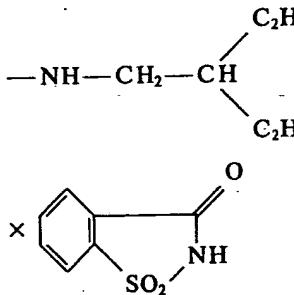
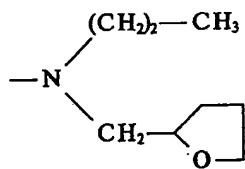
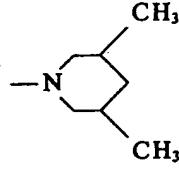
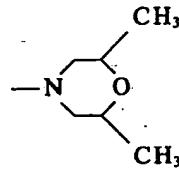
Beispiel Nr.	X	R	$\text{—N}^{\text{R}^1}\text{—R}^2$	Physikalische Eigenschaften
53	O	C_2H_5		n_D^{20} : 1,4838
54	O	CH_3	$\text{—N}(\text{CH}_2\text{—CH—CH}_3)_2$	n_D^{20} : 1,4788
55	O	C_2H_5	$\text{—NH—}(\text{CH}_2)_2\text{—OCH}_3$	n_D^{20} : 1,4720
56	O	C_2H_5	$\text{—NH—}(\text{CH}_2)_3\text{—CH}_3$	n_D^{20} : 1,4708
57	O	CH_3		Kp. 157°C
58	O	CH_3		
59	O	CH_3		
60	O	CH_3		n_D^{20} : 1,4706
61	O	CH_3		n_D^{20} : 1,4647
62	O	CH_3		
63	O	CH_3		
64	O	CH_3		

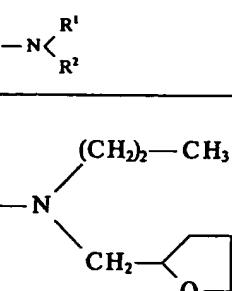
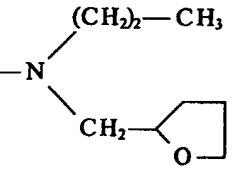
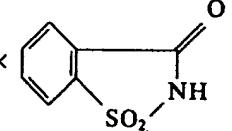
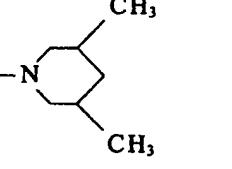
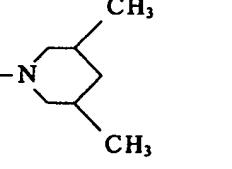
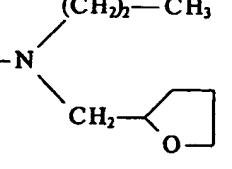
Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
65	O	CH ₃		
66	O	CH ₃		
67	O	CH ₃		
68	O	CH ₃		
69	O	CH ₃		Kp. 136°C
70	O	C ₂ H ₅		n_D^{20} : 1,4713
71	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4651
72	O	C ₂ H ₅		n_D^{20} : 1,4685
73	O	C ₂ H ₅		n_D^{20} : 1,4687

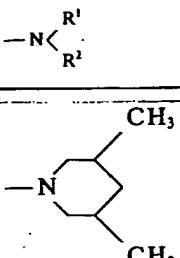
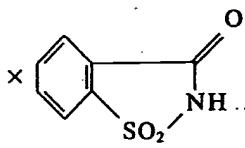
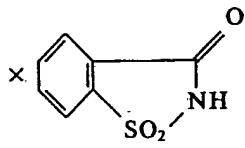
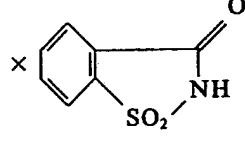
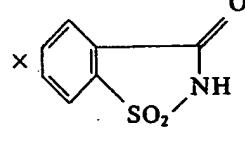
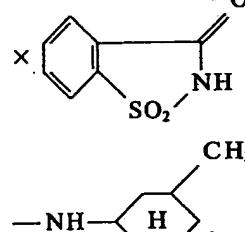
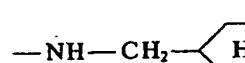
Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
74	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4659
75	S	CH ₃		n_D^{20} : 1,4988
76	S	CH ₃		Fp. 37–57°C
77	S	CH ₃		n_D^{20} : 1,4016
78	S	CH ₃		¹ H-NMR*): 4,2–4,4 3,0–3,1 2,7–2,9
79	S	CH ₃		n_D^{20} : 1,5058
80	S	CH ₃		n_D^{20} : 1,4870
81	S	CH ₃		¹ H-NMR*): 4,6–4,9 (m) 3,5–4,1 (m)
82	S	CH ₃		¹ H-NMR*): 4,6–4,9 (m) 4,05–4,1 (m) 3,05–3,8 (m)
83	S	CH ₃		¹ H-NMR*): 4,6–4,9 (m) 3,6–4,05 (m)

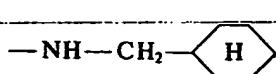
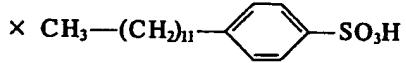
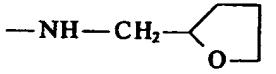
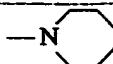
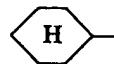
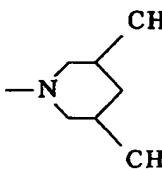
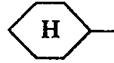
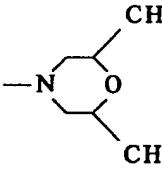
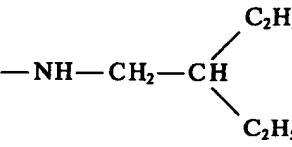
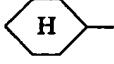
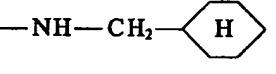
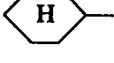
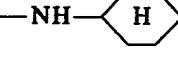
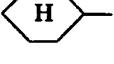
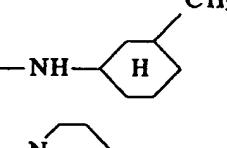
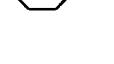
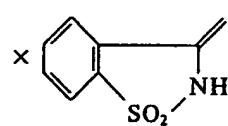
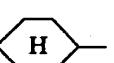
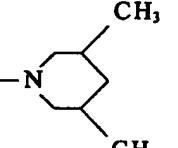
Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
84	S	CH ₃		¹ H-NMR*): 4,6–4,8 (m) 3,5–3,7 (m) 3,1–3,3 (m) 2,7–2,9 (m)
85	S	CH ₃		¹ H-NMR*): 4,6–4,8 (m) 3,1–3,6 (m) 2,7–2,9 (m)
86	S	CH ₃		¹ H-NMR*): 4,6–4,8 (m) 3,5–3,7 (m) 3,0–3,3 (m) 2,7–2,9 (m)
87	S	CH ₃		¹ H-NMR*): 4,95–5,05 (m) 4,6–4,8 (m) 3,5–3,9 (m) 3,1–3,5 (m)
88	S	C ₂ H ₅		n_D^{20} : 1,5058
89	S	C ₂ H ₅		n_D^{20} : 1,5027
90	S	C ₂ H ₅		n_D^{20} : 1,5027
91	S	C ₂ H ₅		n_D^{20} : 1,5027

Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
92	S	C_2H_5	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$n_D^{20}: 1,4906$
93	S	C_2H_5	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{OC}_2\text{H}_5$	$n_D^{20}: 1,4969$
94	S	C_2H_5	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$n_D^{20}: 1,5099$
95	S	C_2H_5	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$n_D^{20}: 1,4958$
96	S	C_2H_5		$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,9$ (m) $3,6-4,0$ (m)
97	S	C_2H_5		$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,9$ $3,5-3,9$
98	S	C_2H_5		$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,9$ (m) $4,1-4,3$ (m) $3,5-3,9$ (m) $3,0-3,25$ (m)
99	S	C_2H_5		$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,9$ (m) $4,3-4,5$ (m) $3,1-3,9$ (m)

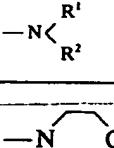
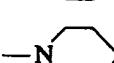
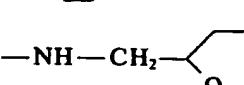
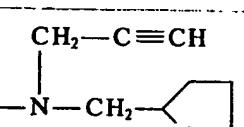
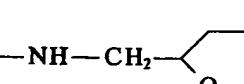
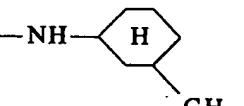
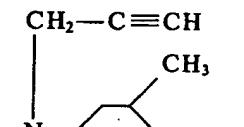
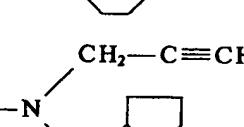
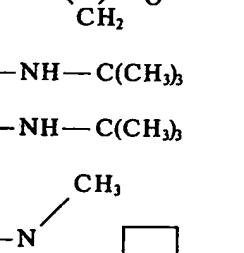
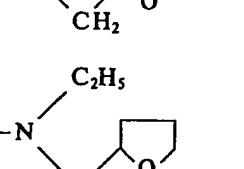
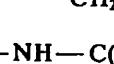
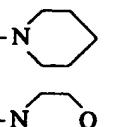
Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
100	S	C_2H_5		$^1\text{H-NMR}^*): 3,15-3,9$ (m) $4,6-4,8$ (m) $4,95-5,05$ (m)
101	S	C_2H_5		$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,8$ (m) $3,1-3,7$ (m)
102	S	C_2H_5		$^1\text{H-NMR}^*): 4,5-4,8$ (m) $3,5-3,75$ (m) $3,0-3,25$ (m) $2,7-2,9$ (m)
103	S	C_2H_5		$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,8$ (m) $3,5-3,75$ (m) $3,1-3,3$ (m)
104	O	C_2H_5		$n_D^{20}: 1,4802$
105	O	H		$n_D^{20}: 1,4759$
106	O	H		$n_D^{20}: 1,4750$

Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
107	O	C_2H_5		n_D^{20} : 1,4760
108	O	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	n_D^{20} : 1,4666
109	O	H	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{OC}_2\text{H}_5$	n_D^{20} : 1,4678
110	O	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	n_D^{20} : 1,4836
111	O	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	n_D^{20} : 1,4643
112	O	C_2H_5	 	n_D^{20} : 1,5226
113	S	H		n_D^{20} : 1,4900
114	S	H		n_D^{20} : 1,5000
115	S	H		n_D^{20} : 1,5030
116	S	H	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$	n_D^{20} : 1,4913
117	S	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	n_D^{20} : 1,4910

Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
118	S	H		$n_D^{20}: 1,5179$
119	O	H		$n_D^{20}: 1,5058$
120	S	H		$n_D^{20}: 1,5260$
121	S	H		$n_D^{20}: 1,5318$
122	S	H		$n_D^{20}: 1,5272$
123	O	H		$n_D^{20}: 1,4808$
124	S	H		$n_D^{20}: 1,5056$

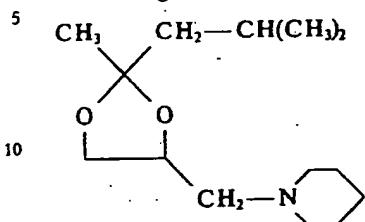
Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
125	O	H		$^1\text{H-NMR}^*): 4,5-4,6$ (m) $4,0-4,1$ (m) $3,6-3,7$ (m) $3,3-3,5$ (m)
				
126	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4812$
127	S			$n_D^{20}: 1,5198$
128	S			$n_D^{20}: 1,5065$
129	S			$n_D^{20}: 1,5147$
130	S			$n_D^{20}: 1,5033$
131	S			$n_D^{20}: 1,5186$
132	S			$n_D^{20}: 1,5242$
133	S			$n_D^{20}: 1,5189$
134	S			$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,8$ (m) $3,0-3,7$ (m)
				
135	S			$^1\text{H-NMR}^*): 4,5-4,7$ (m) $2,7-3,7$ (m)

Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
136	S			$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,9$ (m) $4,1-4,3$ (m) $3,0-3,9$ (m)
137	S			$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,7$ (m) $3,5-3,6$ (m) $2,7-3,3$ (m)
138	S			$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,7$ (m) $3,5-3,7$ (m) $2,7-3,3$ (m)
139	S			$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,8$ (m) $3,1-3,6$ (m) $2,7-2,9$ (m)
140	S			$^1\text{H-NMR}^*): 4,6-4,8$ (m) $3,1-3,6$ (m) $2,7-2,9$ (m)
141	O	H		$n_D^{20}: 1,4120$
142	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,5050$
143	O	CH ₃		$n_D^{20}: 1,4803$
144	O	H		$n_D^{20}: 1,480$
145	O	H		$n_D^{20}: 1,479$

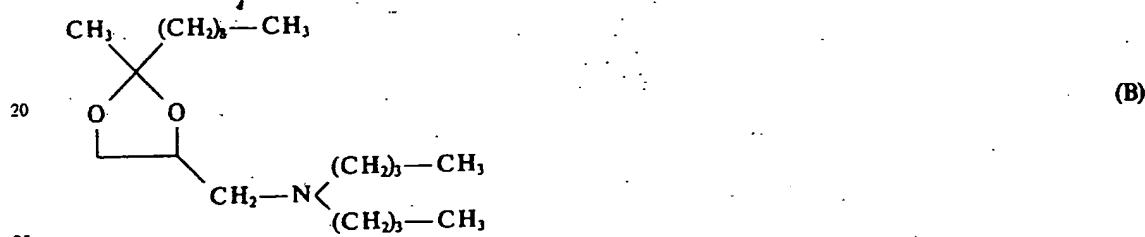
Beispiel Nr.	X	R	$-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	Physikalische Eigenschaften
146	O	H		n_D^{20} : 1,482
147	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,484
148	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,5221
149	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4924
150	S	CH ₃		n_D^{20} : 1,5070
151	S	CH ₃		n_D^{20} : 1,5030
152	O	CH ₃		n_D^{20} : 1,4915
153	S	CH ₃		n_D^{20} : 1,5131
154	O	CH ₃	$-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	n_D^{20} : 1,4686
155	O	H	$-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	n_D^{20} : 1,4632
156	S	CH ₃		n_D^{20} : 1,5079
157	S	CH ₃		n_D^{20} : 1,5052
158	S	CH ₃	$-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Fp. 68°–72°C
159	S	H		n_D^{20} : 1,5030
160	S	H		n_D^{20} : 1,508

Anwendungsbeispiele

In dem folgenden Anwendungsbeispiel wurden die nachstehend aufgeführten Verbindungen als Vergleichsstoffe eingesetzt:



15 2-Isobutyl-2-methyl-4-(1-piperidinylmethyl)-1,3-dioxolan und



25 2-Methyl-2-nonyl-4-di-n-butylaminomethyl-1,3-dioxolan (beide bekannt aus EP 97 822).

Beispiel A

30 Pyrenophora teres-Test (Gerste)/protektiv

Lösungsmittel: 100 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 0,25 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

35 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufrisch. Nach Abtrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Pyrenophora teres besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80% aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.
Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen bei diesem Test z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8.

50

55

60

65